第36卷 第1期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.1
2016年2月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Feb. 2016

缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展

张漫路[1] 赵景茂[1,2]

1. 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029;
2. 北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室 北京 100029

摘要: 介绍了缓蚀剂的协同效应,详细总结了近年来国内外在缓蚀剂协同作用及协同机理方面的研究进展,根据缓蚀剂和协同剂类型将协同体系分为9大类,对不同组合的协同机理进行了探讨,并对未来缓蚀剂协同效应的研究方向和关注热点提出了展望。

关键词: 缓蚀剂 协同作用 协同机理

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)01-0001-10

Research Progress of Synergistic Inhibition Effect and Mechanism

ZHANG Manlu[1], ZHAO Jingmao[1,2]

1. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: The synergistic corrosion inhibition effect related with inhibitors and synergistic agents was firstly introduced. Then the research progress of synergistic corrosion inhibition effect world-wide in recent years was summarized. The different synergistic combinations were classified into nine categories according to the sorts of corrosion inhibitors and synergistic agents, while the synergistic mechanisms were discussed. Furthermore, the research directions in the future on synergistic inhibition effect were prospected as well.

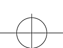
Key words: inhibitor, synergistic effect, synergistic mechanism

1 前言

腐蚀问题在全球范围内广泛存在,不仅涵盖化学工业、油气资源开发、加工以及水处理系统等工业生产领域,并且涉及社会生活领域中公路、桥梁和建筑等几乎所有的基础设施。腐蚀问题犹如地震、海啸等自然灾害一样,对经济、环境和公共安全造成了巨大的危害,仅就经济损失而言,据估算每年全球范围内的腐蚀损失高达1.8万亿美元,相当于工业化国家GDP的3%到4%[1]。因此,腐蚀与防护技术的研究一直以来受到各国科学机构和研究人员的重视,采取适当的防腐蚀措施可以有效避免诸多潜在的腐蚀危害[2,3]。

在众多的防腐蚀措施中,缓蚀剂技术具有生产成本和操作成本低、见效快等优点,在腐蚀环境介质中加入少量缓蚀剂就能显著地降低金属的腐蚀速率。随着科学技术尤其是现代检测设备的快速发展,人们对于缓蚀剂的性能和机理有了更深入的了解,单一缓蚀剂的使用不能达到防腐蚀工作的要求已成为研究者的共识。本文就近年来国内外缓蚀剂协同效应和协同机理的部分工作进行回顾和总结,对协同体系及其协同机理进行了分类和说明。

定稿日期: 2015-03-10
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51471021) 资助
作者简介: 张漫路,男,1990年生,硕士生
通讯作者: 赵景茂,E-mail:jingmaozhao@126.com,研究方向为材料腐蚀与防护
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.022



2 缓蚀剂的协同效应

缓蚀协同效应是指缓蚀作用因两种或多种缓蚀剂复配使用而得到加强的现象，而且这种效果并不是简单的加和，而是相互促进的结果，即“1+1≥2”效应。当几种缓蚀剂复配后，其缓蚀效率反而降低的现象，称为缓蚀剂的拮抗效应[4]。有时也将协同组合中主要起缓蚀作用的物质称为缓蚀剂主体，将与缓蚀剂主体配合使用而能大幅度提高缓蚀效率的物质称为协同剂或者增效剂等。

复配缓蚀剂的缓蚀性能与缓蚀剂主体、协同剂类型、复配比例和介质环境等因素有关，通常引入协同参数 S 来说明缓蚀剂协同程度的大小。对于复配使用的缓蚀剂A与B，协同参数 S 的计算方法如下：

$$S=\frac{1-\eta_A-\eta_B+\eta_A\eta_B}{1-\eta_{AB}} \tag{1}$$

式中，η_A 和 η_B 分别表示A与B单独使用时的缓蚀率；η_{AB} 表示A与B混合使用时的缓蚀率。若计算得到的 $S\leq1$，表示复配体系的协同效应不明显或存在拮抗效应；若 $S>1$，表示复配体系具有明显的协同效应。S 值越大，表明复配缓蚀剂的协同作用程度越大[5-8]。

3 不同类型的缓蚀剂协同体系及其机理

许多缓蚀剂主体与协同剂之间在特定的条件下都会产生缓蚀协同效应，本文主要分成以下几个类型：有机物与卤素离子的缓蚀协同体系、有机物与其它阴离子的缓蚀协同体系、有机物与金属阳离子的缓蚀协同体系、有机物与表面活性剂的缓蚀协同体系、有机物间的缓蚀协同体系、无机盐的缓蚀协同体系、有机盐的缓蚀协同体系、稀土离子的缓蚀协同体系、植物型缓蚀剂的缓蚀协同体系。

3.1 有机物与卤素离子的缓蚀协同体系

有机物与卤素离子的缓蚀协同效应的研究开展较早，且对协同机理认识较清楚。在早期的研究中，学者们就发现了有机胺与卤素离子在酸性介质中存在明显的缓蚀协同效应[9-11]。随着研究的进一步深入，研究者相继发现季铵盐类[12]、吡啶衍生物[13,14]、硫脲及其衍生物[15]等有机缓蚀剂与卤素离子在酸性溶液中均具有良好的缓蚀协同作用。该体系较为公认的缓蚀协同机理为架桥理论，即卤素离子在金属表面发生特性吸附，使金属表面带负电荷，有利于质子化的有机缓蚀剂分子在金属表面吸附，从而提高了缓蚀剂的缓蚀效果。

卤素离子对协同效果的影响与其半径和电负性有关，Umoren等[16-21]近年来较为系统地研究了聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、2-3-二氨基萘、天然提取物等有机缓蚀剂与卤素离子的协同作用，发现卤素离子的缓蚀协同作用强弱顺序为：I^-＞Br^-＞Cl^-。

Musa等[22]通过电化学方法研究了2，3-二氮杂萘酮 (PTO) 与I^-在HCl介质中对低碳钢的缓蚀协同作用，加入6.02 mmol/L的I^-后，PTO的缓蚀性能明显增强，作者认为，这是由于首先吸附在低碳钢表面的I^-使质子化的PTO分子更容易接近基体表面。

Li等[23]报道了6-苄胺基嘌呤 (BAP) 与I^-在H_3PO_4介质中对冷轧钢的缓蚀协同效应，也认为I^-的吸附使基体表面富集负电荷，质子化的BAP通过静电作用更易发生吸附，缓蚀性能得到了加强。

Heydari等[24]研究了氨基咪唑啉衍生物 (IM) 与I^-在CO_2饱和盐水中对碳钢的缓蚀协同效应，IM属于混合控制型缓蚀剂，通过架桥理论可与I^-协同吸附在基体表面，I^-的加入提高了IM在基体表面缓蚀剂的覆盖度，从而增强了其缓蚀性能。

Qian等[25]研究了聚天冬氨酸 (PASP) 与I^-在H_2SO_4介质中对低碳钢的缓蚀协同作用，X射线光电子能谱 (XPS) 分析表明$PASP^+$和I^-发生协同吸附，I^-通过库仑力首先吸附于基体表面，促使正电的$PASP^+$更容易发生吸附，形成致密的缓蚀剂保护膜。

3.2 有机物与其它阴离子的缓蚀协同体系

有机缓蚀剂不仅与卤素离子可产生协同效应，与其它阴离子如HS^-，SCN^-，CN^-和NO_2^-等也能表现出协同作用。其它无机阴离子的缓蚀协同机理与卤素离子相似，活性无机离子首先在金属基体表面发生吸附，活性无机离子-金属偶极的负端朝向溶液起架桥作用，有利于有机阳离子的吸附，从而显著减弱金属基体的腐蚀速率[26]。

在早期的研究中，何祚清等[27]发现溴化丁基三甲基鏻 (BTMPB) 与SH^-和SCN^-具有良好的缓蚀协同作用。季鏻盐阳离子与SH^-和SCN^-在静电力作用下可紧密交替排列在界面上形成共吸附，增大表面覆盖度，显著提高BTMPB对Al的缓蚀效率。

袁朗白等[28]报道了正丁胺和硝酸钠在HCl介质中对Al的缓蚀协同效应，这种协同作用产生是由于NO_3^-首先吸附在Al表面阳极区，在与Al形成钝化膜的同时，降低了Al表面的正电荷密度，使正丁胺阳离子RNH_3^+更易发生静电吸附，吸附膜更牢固，缓蚀率明显提高。

Fouda等[29]发现吡唑啉酮及其衍生物与无机阴离子协同效果的强弱顺序为：I^-＞SCN^-＞Br^-，首先SCN^-，Br^-和I^-与基体表面发生强烈的化学吸附，缓

蚀剂阳离子随后以静电库仑力与之相结合，起到了协同保护的作用。

从无机阴离子的缓蚀剂协同效应的相关研究来看，有机缓蚀剂与卤素离子的缓蚀协同效果要优于与其它阴离子复合，吸附强度较强且能在金属表面形成稳定配合物的无机阴离子是协同剂的首选[26]。

3.3 有机物与金属阳离子的缓蚀协同体系

由于金属离子众多，价键复杂，探索与有机缓蚀剂相协同的金属离子相对困难。在早期的研究中，科研工作者主要选择具有良好协同性能的Cr^{6+}，Cu^{2+}和Zn^{2+}，如1992年Singh等[30]报道了丙炔醇与Cr^{6+}，As^{3+}，Sn^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}和Hg^{2+}6种无机阳离子在HCl介质中对低碳钢的缓蚀协同效应，协同效果的强弱顺序为：$Cr^{6+}>As^{3+}>Ni^{2+}>Cu^{2+}>Sn^{2+}>Hg^{2+}$。虽然$Cr^{6+}$具有最优的缓蚀性能，但是由于它的毒性制约了其发展，之后的缓蚀协同效应研究多集中于Cu^{2+}和Zn^{2+}。

Sathiyanarayanan等[31]研究了聚苯胺 (PANI) 与Zn^{2+}和Mn^{2+}在H_2SO_4介质中对Fe的缓蚀协同效应。Zn^{2+}和Mn^{2+}与PANI中亚胺上的N相互作用，诱导了PANI的结构和形态发生变化，形成了富电子的苯基团，提高了PANI在Fe表面的吸附覆盖度，显著降低了钢铁的腐蚀速率。

Amar等[32]发现哌啶磷酸 (PPA) 与Zn^{2+}在3% (质量分数) NaCl溶液中能够协同保护Armco铁的腐蚀。由Fourier红外光谱分析可知，不存在Zn^{2+}时，保护膜由Fe^{2+}/PPA混合物组成；当存在Zn^{2+}时，保护膜包含Fe^{2+}/PPA混合物和$Zn(OH)_2$。

Al-Sarawy等[33]认为在HCl介质中噻唑衍生物分子可与Cu^{2+}，Ni^{2+}和Co^{2+}等金属阳离子形成高自旋的扭曲八面体，这种配合体在碳钢基体表面均发生强烈吸附，表现出高效的缓蚀效果，复配缓蚀剂的缓蚀协同效果的强弱顺序为：$Cu^{2+}>Ni^{2+}>Co^{2+}>Ca^{2+}$。

Migahed等[34]研究了一种阳离子双子表面活性剂与Cu^{2+}在油井采出水中对X60管线钢的缓蚀协同效应，复配缓蚀剂属于阳极型缓蚀剂，其协同机理可归因于缓蚀剂分子的重构。扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 分析表明，在碳钢基体表面形成了一层含Cu的保护膜，该膜对碳钢的腐蚀具有明显的抑制作用。

关于有机物与Zn^{2+}和Cu^{2+}等金属阳离子的缓蚀协同机理，有些学者认为有机物具有大量极性原子且具有孤对电子，金属阳离子有很多空轨道，所以有机物和金属阳离子在介质中可形成新的络合物，这种新的络合物吸附在金属电极表面，从而大大提高了金属的耐蚀性[35]。

对于其它金属阳离子如As^{3+}，Sb^{3+}和Hg^{2+}等重金属离子，在酸性介质中会提高析氢过电位，使阴极反应受到阻滞，减缓腐蚀。但是这类阴极型缓蚀剂的缓蚀效率不算很高，在实际应用中需要和其它阳极型缓蚀剂配合使用，协同增强缓蚀效果[36]。

3.4 有机物与表面活性剂的缓蚀协同体系

许多表面活性剂由于分子中含有N，O，S和P等原子以及烃基非极性基团，因此也可表现出缓蚀性能。在缓蚀剂中加入少量的表面活性剂，除了可增加缓蚀剂在腐蚀介质中的分散、润湿和渗透性，更主要是依靠竞争吸附和协同效应来增加缓蚀剂主要组分的缓蚀性能[37]。目前，对金属的缓蚀有协同作用的表面活性剂可以分为阴离子、阳离子、非离子和新型Gemini表面活性剂等4大类[38]。

阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 常应用于缓蚀剂协同效应的研究，各国学者在酸性体系中相继研究了SDBS与2-巯基苯并恶唑[5]、六亚甲基四胺[39]、8-羟基喹啉[40]和4-吡啶甲酰肼[41]等有机缓蚀剂的协同作用。

其它阴离子表面活性剂如烷基磷酸酯，在CO_2饱和盐水中和咪唑啉季铵盐复配对Q235钢也具有良好的缓蚀协同效应[42]。咪唑啉季铵盐的缓蚀作用以吸附膜为主，但吸附强度相对较弱；而烷基磷酸酯能通过螯合作用在金属表面形成络合物沉淀膜，膜的强度较大，但很难完全覆盖整个金属表面。二者共同使用可以达到优势互补的作用，增强了保护膜的强度。

Li等[43]报道了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 与Cl^-在H_3PO_4介质中对冷轧钢的缓蚀协同效应，在酸中钢的表面具有正电性，Cl^-通过架桥作用使CTAB阳离子吸附到钢的表面起到缓蚀作用。万家瑰[44]对CTAB与咪唑啉缓蚀剂的协同效应进行了研究，复配缓蚀剂的缓蚀效果优于单独使用咪唑啉缓蚀剂。

邓祖宇等[45]研究了阳离子表面活性剂溴代十六烷基吡啶 (CPB) 与硫脲 (TU) 在30% (质量分数) 的乳酸溶液中对X70钢的缓蚀协同效应，CPB与TU在X70钢表面依靠共吸附产生协同作用，有效抑制了金属的腐蚀。Khamis等[46]对CPB与卤素离子在H_2SO_4介质中对低碳钢的缓蚀协同作用进行了报道，复配缓蚀剂属于混合控制型。

陈志等[47]研究了Gemini表面活性剂12-2-12与

SDBS在HCl介质中对Q235钢的缓蚀协同效应，复配缓蚀剂在碳钢表面上形成一层致密的单分子吸附层，有效阻止了碳钢的腐蚀。此外，Gemini表面活性剂12-3-12[48]，12-4-12[49]与卤素离子的缓蚀协同效应也有报道。

本课题组[50]也对表面活性剂的缓蚀协同效应做了相关研究，在合成了一种水溶性咪唑啉季铵盐缓蚀剂BMI-D的基础上，将其分别与阳离子表面活性剂1227、非离子表面活性剂OP-15、非离子表面活性剂AEO-20复配，发现BMI-D与OP-15对CO_2腐蚀具有优异的缓蚀协同作用，缓蚀率可达到97.55%。

本课题组[51]发现在CO_2饱和盐水中咪唑啉季铵盐(IAS)与十二烷基苯磺酸钠(SDSH)复配时，当二者以1∶1(50 mg·L^{-1}∶50 mg·L^{-1})的浓度比例复配时，协同效应最明显，而IAS与高浓度SDSH间会产生拮抗效应。此外，本课题组[52]还报道了Gemini表面活性剂12-3OH-12与硫脲在CO_2饱和盐水中对碳钢具有一定的缓蚀协同效应，复配缓蚀剂属于混合控制型。

在含有CO_2体系，缓蚀剂的协同效应研究报道很多，然而在H_2S和CO_2共存体系中的缓蚀剂的协同效应的报道较少，其原因可能是该体系中存在的大量HS^-阴离子，优先吸附在碳钢表面，使得有机缓蚀剂与其它物质之间(比如卤素离子)的协同效应不明显。据报道，喹啉季铵盐与Gemini表面活性剂12-3OH-12在此体系中可通过共同吸附来有效抑制L360钢的腐蚀[53]。随着近年来深层含高浓度H_2S和CO_2油气藏的开发，对该体系中的缓蚀剂以及协同效应研究具有重要意义。

3.5 有机物间的缓蚀协同体系

根据在金属表面所形成的保护膜性质进行分类，缓蚀剂可分为吸附膜型、氧化膜型和沉淀膜型3类。吸附膜型缓蚀剂一般是有机化合物，其中研究较多的有烷基吡啶、酰胺类、噻唑类、硫脲衍生物、季铵盐类、咪唑啉及其衍生物等，利用有机物间的缓蚀协同效应开发工业应用缓蚀剂受到极为广泛的关注，学者们也提出了不同类型的协同吸附模型对协同效应进行了解释。

在酸性介质中，Ramya等[54]发现在高温条件下烷基苯并咪唑和乙烯硫脲对低碳钢具有良好的协同作用。Li等[55]系统地讨论了缓蚀剂浓度、温度和酸浓度对红四氮唑与尿嘧啶间协同效应的影响。

在H_2S腐蚀体系中，郭红等[56]研究了苯并三氮唑与6-甲基-2巯基-4羟基嘧啶对X70钢的缓蚀协同作用，两者复配的最佳浓度值为100 mg/L，最佳浓度比为3∶1，复配缓蚀剂通过表面吸附阻碍了Fe的腐蚀，属于以抑制阳极过程为主的缓蚀剂。

在CO_2腐蚀体系中，咪唑啉衍生物与硫脲(TU)对碳钢的腐蚀具有良好的缓蚀协同作用，学者们对于其协同机理的认识不断深入。吕战鹏等[57,58]认为，TU通过特性吸附改变了碳钢表面的电荷分布，使得咪唑啉衍生物更容易发生吸附而强烈抑制腐蚀的发生。Okafor等[59]认为咪唑啉衍生物具有多中心吸附点，其存在稳定了TU在碳钢表面上的吸附。本课题组[60,61]采用电化学和XPS技术研究了油酸基咪唑啉季铵盐(QIMQ)与TU在CO_2饱和盐水溶液中对碳钢的缓蚀协同效应，根据不同溅射时间下碳钢表面N和S相对含量的变化，推测QIMQ与TU在碳钢表面形成了一种双层缓蚀剂的膜层结构，TU主要存在于膜的底部，QIMQ主要存在于膜的顶部，这种结构的缓蚀剂膜一方面阻止了腐蚀性离子的渗透，另一方面也限制了TU分子的脱附。

本课题组[62]还发现QIMQ与C_6H_5COONa在CO_2饱和盐水溶液中对碳钢具有良好的缓蚀协同作用，根据不同浸泡时间空白组与复配缓蚀剂组阻抗谱与XPS图谱的比较，提出了两步吸附模型，即QIMQ首先发生吸附使碳钢表面带有正电荷，C_6H_5COONa加入后经水解生成$C_6H_5COO^-$，通过库仑力继续发生吸附，使得缓蚀剂膜层更加致密，从而有效抑制了碳钢的腐蚀。

3.6 无机盐的缓蚀协同体系

无机盐缓蚀剂多为沉淀膜型或氧化膜型，早期无机盐缓蚀剂的研究多集中于铬酸盐，但是由于铬酸盐的毒性和致癌性，目前所使用的无机盐缓蚀剂基本为钼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、硅酸盐、钒酸盐和硼酸盐等。无机盐作为缓蚀剂单独使用时，成膜慢，所形成的膜有孔隙，所以经常利用缓蚀协同效应将无机盐缓蚀剂与其它物质复配使用[63]。

Taylor等[64]通过HTS高通量筛选法在NaCl溶液中对YCl_3，$NaWO_4$-$3WO_3$，$NaVO_3$，Na_2MoO_4和Na_2SiO_3等13种无机缓蚀剂的二元复配进行了研究，发现钒酸盐或稀土阳离子与硅酸盐、硼酸盐、钨酸盐、钼酸盐复配显示出理想的协同效应，所有协同组合都包含同多金属氧酸根$[M_nO_y]^{n-}$或杂多金属氧酸根$[X_zM_nO_y]^{q-}$。多金属氧酸盐是不对称的金属-氧八面体结构，能够聚集成膜强烈吸附在金属基体之上，改变基体的氧化还原性能，协同效应产生的原因可能是复配组合产生协同吸附促进了缓蚀性能的提高，

也可能是复配组合相互作用形成了吸附力更强的络合物，从而有效阻碍了基体的腐蚀。

钼酸盐缓蚀剂具有毒性低、环境相容性好、热稳定性高的特点，但其单独使用时用量大、价格高。于丽花等[65]报道了一种由Na_2MoO_4、丙烯酸-丙烯酸羟丙酯-乙烯基磺酸钠共聚物、锌盐组成的复合缓蚀剂，三者存在明显的缓蚀协同效应，可使Na_2MoO_4用量大幅度减小，缓蚀率可达94.16%。

沈素峰[66]研究了以钼酸盐为主盐与硅酸盐、磷酸盐、三乙醇胺复配而成的缓蚀剂，能在碳钢表面形成屏蔽性能良好的保护膜，阻止腐蚀介质向基体表面扩散，有效减缓碳钢的腐蚀。

硅酸盐资源丰富、无毒、廉价、不繁殖细菌，以硅酸盐为主的复合缓蚀剂扩大了硅酸盐的适用范围。Shahrabi 等[6]研究了Na_2SiO_3和Na_3PO_4之间的协同作用，磷酸盐属络合剂可与Ca^{2+}等金属离子结合形成带正电的胶体粒子，迁移至阴极区成膜，减缓了阴极反应，而硅酸盐则对阳极过程起到了抑制作用。

中国是盛产W的国家，在中国应用以低毒钨酸盐为基础的缓蚀剂具有更多的优越性。李燕等[67]报道了钨酸盐和苯并三氮唑 (BTA) 对碳钢的缓蚀协同效应，两者以1∶1进行复配时，协同效应最为明显，钨酸盐和BTA协同参与了基体保护膜的生成，有效降低了碳钢的腐蚀。

此外，磷酸盐系缓蚀剂的协同效应也得到了相关的研究。Huang 等[68]发现Na_3PO_4可在镁合金基体表面上形成$Mg_3(PO_4)_2$保护层，十二烷基苯磺酸钠可通过吸附修补膜层的缺陷，形成了更加致密的改性保护膜层，在室温和高温条件下均表现出良好的协同作用。

3.7 有机盐的缓蚀协同体系

与无机盐系缓蚀剂相比，有机盐缓蚀剂具有独特的优点，如有机硅酸钠可克服无机硅酸钠易形成硅垢的缺点。Hu 等[69]研究了氨丙基三乙氧基硅酸钠与无机锌盐对镁合金的缓蚀协同效应，缓蚀率达到了95%以上，侵蚀后的镁合金表面覆盖了一层包含$Mg(OH)_2$和硅酸盐的保护层。

有机膦酸盐不会造成水体的富营养化，抗降解性能优异，是一种环境友好型的有机盐缓蚀剂。Salasi 等[70]报道了有机膦酸HEDP与Na_2SiO_3对碳钢的缓蚀协同效应，15 mg/L Na_2SiO_3与10 mg/L HEDP复配时的缓蚀性能最好，15 mg/L Na_2SiO_3与15 mg/L HEDP复配时表现出拮抗效应。

有机羧酸盐缓蚀剂能够填充疏松的铁氧化层而有效抑制腐蚀，Rammelt 等[71]研究了C_6H_5COOH与苯并三氮唑对碳钢的缓蚀协同效应，C_6H_5COOH修补了钝化层的破损，苯并三氮唑随后快速发生吸附形成保护层。考虑到苯并三氮唑的毒性，Rammelt 等[72]在后期的研究中发现，可采用环境友好型的二羧酸盐-一元羧酸盐组合代替相对有毒的羧酸盐-苯并三氮唑组合。

针对钻井液对钻具的腐蚀情况，邹家素等[73]研制了一种由$ZnSO_4$、羟基乙叉二膦酸、葡萄糖酸钙、聚磷酸盐与壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯组成的复合缓蚀剂，在高温模拟海洋钻井液中缓蚀剂各成分之间互相协同，在G105钢表面形成复合膜层，降低了金属的腐蚀速率。

3.8 稀土离子的缓蚀协同体系

稀土金属无毒或低毒，将稀土元素应用于缓蚀剂领域，可在达到缓蚀效果的同时，对环境产生相对较小的危害。其中，铈盐因价格、性能上的优势，成为研究的重点。但是单独使用稀土盐作为缓蚀剂，存在用量大、效果不稳定的缺点，利用缓蚀剂协同效应将稀土离子和其它缓蚀剂复配成为一种选择[74,75]。

稀土离子与金属阳离子同属于过渡金属离子，故有机物与稀土离子的缓蚀协同机理和有机物与金属阳离子的缓蚀协同机理基本相似。即有机物和过渡金属离子在介质中可形成新的络合物吸附在金属电极表面，从而大大提高了金属的耐蚀性[35]。

Jeyaprabha 等[76]报道了聚苯胺 (PANI) 与Ce^{4+}在H_2SO_4介质中对Fe的缓蚀协同效应，其协同作用的产生是由于稀土离子与聚苯胺形成了“金属-胺”复合物，使PANI具有了更多醌类化合物的结构，从而使PANI可以更强烈的吸附在Fe的表面。

当稀土离子与无机盐缓蚀剂进行复配使用时，也会产生良好的缓蚀协同效应，关于其协同机理有学者解释为当稀土离子作为氧化膜型缓蚀剂发挥作用时，在另一种增效剂的存在下容易发生再氧化，进而增强了基体表面氧化膜层的保护性[64]。

Zhu 等[7]报道了在盐水介质中3种镧系稀土元素Ce^{3+}，La^{3+}，Pr^{3+}和Na_2MoO_4对X70钢的缓蚀协同效应，其协同作用的强弱顺序为$Ce^{3+}>La^{3+}>Pr^{3+}$，而CeO_2的形成是Ce^{3+}与Na_2MoO_4具有最佳缓蚀效果的原因。

在此基础上，Zhu 等[8]又研究了 $(NH_4)_2S_2O_8$的加入对Ce^{3+}-Na_2MoO_4组合协同作用的影响，$(NH_4)_2S_2O_8$作为一种氧化剂，使Ce^{3+}转化为Ce^{4+}，增强了沉淀膜与碳钢基体的结合力，提高了复配缓蚀剂的缓蚀性

能，从理论上证明了稀土Ce之所以具有优良的缓蚀性能主要是源于Ce^{4+}，而非Ce^{3+}。

针对Ce^{4+}与其它配合体的缓蚀协同作用，Li等[77-82]通过失重法、动电位极化曲线、电化学阻抗谱和表面分析技术等手段系统地进行了相关研究。如Ce^{4+}与油酸钠在H_2SO_4[77]或H_3PO_4[78]介质中、与香草醛在HCl[79]或H_2SO_4[80]介质中、与异香草醛[81]或原儿茶醛[82]在H_2SO_4介质中对冷轧钢的缓蚀协同效应等。

3.9 植物型缓蚀剂的缓蚀协同体系

世界上公认的第一个缓蚀剂专利于1860年由英国的Baldwin提出，这份专利提供的缓蚀剂组成是糖浆与植物油的混合物。20世纪初，缓蚀剂的研究和应用开始拓展，其有效成分逐渐从天然植物提取物转向了矿物原料加工产品，缓蚀剂进入了大规模的人工合成阶段。虽然缓蚀剂品种得到了极大的丰富，但是缓蚀剂的使用也造成环境污染、动植物中毒等危害。因此，研究者将目光重新投向绿色缓蚀剂的开发，其中植物型缓蚀剂协同效应的研究是未来缓蚀剂发展的重要方向之一[83-86]。

Oguzie[87,88]采用量气法研究了绿罗勒、南瓜叶、印楝等多种植物提取物与卤素离子在酸性介质中对低碳钢的缓蚀协同效应，当加入卤素离子后，提高了提取物在Fe基体表面的覆盖度，物理吸附过程的加强促使其缓蚀效果得到增强。

Li等[89-92]开展了很多与植物型缓蚀剂相关的研究工作，如对巨龙竹叶[89,90]、勃氏甜龙竹叶[91]、三角枫叶[92]等植物提取物与卤素离子的缓蚀协同效应进行了探索。

Eduok等[93]报道了黄花稔叶或茎的提取物与I^-在H_2SO_4介质中对低碳钢的缓蚀协同效应，在I^-的存在下，黄花稔叶提取物的缓蚀效果要好于茎提取物，黄花捻叶或茎提取物的缓蚀性能随I^-浓度的增加而增加，复配缓蚀剂在基体表面的吸附遵循Freundlich吸附模型，属于物理吸附机制。

由以上研究实例可以看出，以天然植物提取物为缓蚀剂主体的缓蚀协同效应研究，其助剂多集中于卤素离子，特别是I^-，复配体系通过架桥理论产生了协同作用。植物型缓蚀剂协同体系其它相关研究还包括黄酸枣提取物与I^-[94]、玫瑰茄花萼提取物与I^-[95]、椰棕粉提取物与I^-[96]等。

4 展望

(1) 目前，有关缓蚀剂协同效应的研究在协同机理方面还不够成熟，随着各种先进的测试和表征技术的不断出现，以及量子化学方法和分子模拟技术日趋成熟，研究者有望从分子水平上深入揭示协同效应的微观作用机制。

(2) 多年来缓蚀剂协同效应的研究多集中于酸性 (无机酸) 或中性体系，而在更加苛刻的腐蚀条件下的研究相对较少。比如在高含H_2S和CO_2的油气资源开采过程中，局部腐蚀现象十分严重，穿孔、断裂甚至爆炸等恶性事件时有发生，因此亟待开发适用于该种体系下的高效复配缓蚀剂。

(3) 随着环保理念深入人心，人们将更加热衷于从天然动植物、抗生药物中提取和分离新型缓蚀剂的有效成分。利用缓蚀剂协同效应开发毒性更小、用量更少、效果更好、适用范围更广的环保型缓蚀剂是未来缓蚀剂领域的重要发展方向。

(4) I^-与许多有机物在酸性体系具有良好的协同效应，但碘化物价格昂贵，限制了其实际应用。研究新的价格适中的协同剂，具有重要的应用前景。

参考文献

[1] Gunter S, Michael S, George F H, et al. Global needs for knowledge dissemination, research, and development in materials deterioration and corrosion control [R]. New York: The World Corrosion Organization, 2009

[2] Garcia-Arriaga V, Alvarez-Ramirez J, Amaya M, et al. H_2S and O_2 influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3M diethanolamine [J]. Corros. Sci., 2010, 52(7): 2268

[3] Finšgar M, Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review [J]. Corros. Sci., 2014, 86: 17

[4] Ye K M. The synergistic effect of corrosion inhibitors [J]. Mater. Prot., 1990, 23(1/2): 37
(叶康民. 缓蚀剂的协同效应 [J]. 材料保护, 1990, 23(1/2): 37)

[5] Tavakoli H, Shahrabi T, Hosseini M G. Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole [J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 109(2): 281

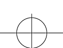
[6] Shahrabi T, Hosseini M G. Determination of suitable corrosion inhibitor formulation for a potable water supply [J]. Anti-Corros. Method. Mater., 2004, 51(6): 399

[7] Zhu Y H, Zhuang J, Yu Y S, et al. Research on anti-corrosion property of rare earth inhibitor for X70 steel [J]. J. Rare Earth., 2013, 31 (7): 734

[8] Zhu Y H, Zhuang J, Zeng X G. Mechanism of $(NH_4)_2S_2O_8$ to enhance the anti-corrosion performance of Mo-Ce inhibitor on X80 steel in acid solution [J]. Appl. Surf. Sci., 2014, 313: 31

[9] Zhou S Q, Cao C N. Synergistic inhibitor effect of organic amine and chloride ions on the corrosion of pure iron in the acidic solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1986, 6(4): 283
(周盛奇, 曹楚南. 酸性溶液中有机胺和氯离子对铁缓蚀的协同作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1986, 6(4): 283)

[10] Li P, Xu L M. The research of synergistic inhibitor effect of organic amine and iodide ions on the corrosion of pure iron in the acidic solution by XPS and AES [J]. Shaanxi Chem. Ind., 1989, 18(4): 15



(李平, 许立铭. 用XPS和AES方法研究酸性溶液中有机胺和碘离子对铁缓蚀的协同作用 [J]. 陕西化工, 1989, 18(4): 15)

[11] Du T B, Chen J J, Cao C N. Inhibition of the N, N-diproprynoxy methyl amine acetate on pure iron in sulfuric acid solution and the synergism with Cl^- [J]. Mater. Prot., 1997, 30(8): 1
(杜天保, 陈家坚, 曹楚南. 硫酸中环己基炔氧甲基胺乙酸盐对铁的缓蚀及与Cl^-的协同作用 [J]. 材料保护, 1997, 30(8): 1)

[12] Zou J Y, Zhang X. The synergistic effect between quaternary ammonium cation and inorganic anion for corrosion inhibition of iron [J]. Chem. J. Chin. Univ., 1993, 14(4): 483
(邹津耘, 张旭. 季铵阳离子与无机阴离子对铁的缓蚀协同效应 [J]. 高等学校化学学报, 1993, 14(4): 483)

[13] Larabi L, Harek Y, Traisnel M, et al. Synergistic influence of poly (4-vinylpyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in 1M HCl [J]. J. Appl. Electrochem., 2004, 34(8): 833

[14] Khamis A, Saleh M M, Awad M I. Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Corros. Sci., 2013, 66: 343

[15] Gu N, Liu Y. Corrosion inhibition of some amines and synergistic effect of amine and I^- on carbon steel in sulphuricacid [J]. J. Hebei Acad. Sci., 2000, 17(3): 158
(谷宁, 刘颖. 硫酸中有机胺对碳钢的缓蚀及与I^-的协同效应[J]. 河北省科学院学报, 2000, 17(3): 158)

[16] Umoren S A, Solomon M M. Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species- A review [J]. J. Ind. Eng. Chem., 2015, 21: 81

[17] Umoren S A, Li Y, Wang F H. Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H_2SO_4: Synergistic effect of iodide ions [J]. Corros. Sci., 2010, 52(5): 1777

[18] Umoren S A, Li Y, Wang F H. Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H_2SO_4 investigated by electrochemical techniques [J]. Corros. Sci., 2010, 52(7): 2422

[19] Umoren S A, Ebenso E E. The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H_2SO_4 [J]. Mater. Chem. Phys., 2007, 106(2): 387

[20] Umoren S A, Obot I B, Ebenso E E, et al. Synergistic inhibition between naturally occurring exudate gum and halide ions on the corrosion of mild steel in acidic medium [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2008, 3: 1029

[21] Obot I B, Obi-Egbedi N O, Umoren S A. The synergistic inhibitive effect and some quantum chemical parameters of 2, 3-diaminonaphthalene and iodide ions on the hydrochloric acid corrosion of aluminium [J]. Corros. Sci., 2009, 51(2): 276

[22] Musa A Y, Mohamad A B, Kadhum A A H, et al. Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl [J]. Corros. Sci., 2011, 53(11): 3672

[23] Li X H, Deng S D, Fu H. Synergistic inhibition effect of 6-benzylaminopurine and iodide ion on the corrosion of cold rolled steel in H_3PO_4 solution [J]. Corros. Sci., 2011, 53(11): 3704

[24] Heydari M, Javidi M. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido- imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO_2- saturated solution and synergistic effect of iodide ions [J]. Corros. Sci., 2012, 61: 148

[25] Qian B, Wang J, Zheng M, et al. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H_2SO_4 [J]. Corros. Sci., 2013, 75: 184

[26] Tian X L, Ma Q L. Study on synergistic effect of corrosion inhibition between organic corrosion inhibitors and inorganic anions applying to ateel [J]. Total Corros. Control, 2008, 22(3): 21
(田兴玲, 马清林. 有机缓蚀剂和无机阴离子缓蚀协同效应研究和在钢铁方面的应用[J]. 全面腐蚀控制, 2008, 22(3): 21)

[27] He Z Q, Li J L. Inhibitive effects of anions (SH^- and SCN^-) and phosphonium salt on corrosion of aluminum [J]. Chin. J. Appl. Chem., 1996, 13(3): 55
(何祚清, 李金良. 阴离子 (SH^-和SCN^-) 与季鏻盐对铝的缓蚀作用 [J]. 应用化学, 1996, 13(3): 55)

[28] Yuan L B, Li X H, Mu G N. Synergistic inhibition between n-butylamine and sodium nitrate for aluminum in hydrochloric acid [J]. Clean. World, 2004, 20(7): 6
(袁郎白, 李向红, 木冠南. 正丁胺和硝酸钠对铝的缓蚀协同效应 [J]. 清洗世界, 2004, 20(7): 6)

[29] Fouda A S, Al-Sarawy A A, El-Katori E E. Pyrazolone derivatives as corrosion inhibitors for C- steel in hydrochloric acid solution [J]. Desalination, 2006, 201(1): 1

[30] Singh D, Dey A K. Synergistic effects of inorganic and organic cations on inhibitive performance of propargyl alcohol on steel dissolution in boiling hydrochloric acid solution [J]. Corrosion, 1993, 49(7): 594

[31] Sathiyanarayanan S, Jeyaprabha C, Venkatachari G. Influence of metal cations on the inhibitive effect of polyaniline for iron in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 107(2): 350

[32] Amar H, Benzakour J, Derja A, et al. Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin- 1- ylphosphonic acid-Zn^{2+} system [J]. Corros. Sci., 2008, 50(1): 124

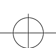
[33] Al-Sarawy A A, Fouda A S, El-Dein W A. Some thiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium [J]. Desalination, 2008, 229(1): 279

[34] Migahed M A, Hegazy M A, Al-Sabagh A M. Synergistic inhibition effect between Cu^{2+} and cationic gemini surfactant on the corrosion of downhole tubing steel during secondary oil recovery of old wells [J]. Corros. Sci., 2012, 61: 10

[35] Li N S, Ma Q L, Li X H. Synergistic inhibition effect of transitional metallic hydronium and organism [J]. Sci. Conserv. Archaeol., 2009, 21(1): 71
(李乃胜, 马清林, 李向红. 过渡金属离子与有机物对钢铁的缓蚀协同效应 [J]. 文物保护与考古科学, 2009, 21(1): 71)

[36] Zhang T S, Zhang H, Gao H, et al. Inhibitor [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2008
(张天盛, 张浩, 高红等. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008)

[37] Gu N, Li C M. Study of the synergistic effect on surface active agent and inhibitor [J]. J. Hebei Acad. Sci., 2001, 18(4): 231
(谷宁, 李春梅. 表面活性剂与缓蚀剂协同效应的研究 [J]. 河北



省科学院学报, 2001, 18(4): 231)

[38] Liu H, Wu Z Y, Jiang X, et al. Research progress on synergistic effect of metal corrosion inhibitor [J]. Anhui Chem. Ind., 2012, 38 (2): 1
(刘卉, 吴振玉, 姜霞等. 金属缓蚀剂协同作用的研究进展 [J]. 安徽化工, 2012, 38(2): 1)

[39] Hosseini M, Mertens S F L, Arshadi M R. Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine [J]. Corros. Sci., 2003, 45 (7): 1473

[40] Gao H, Li Q, Dai Y, et al. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2010, 52(5): 1603

[41] Huang X H, Zhang S T, Hu L Y. Synergistic effect on corrosion inhibition of brass in brine by isonicotinicacid hydrazide and sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) [J]. Total Corros. Control, 2011, 25(3): 28
(黄小红, 张胜涛, 胡莲跃. 4-吡啶甲酰肼与十二烷基苯磺酸钠对盐水中黄铜的协同缓蚀效应研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25 (3): 28)

[42] Li Q, Lv Z B, Zhao S L. Synergistic inhibition effect of imidazolinequatemary-ammonium-salt and alkyl-phosphate ester in a CO_2-saturated artificial brine [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2009, 21 (6): 571
(李倩, 吕振波, 赵杉林. 缓蚀剂咪唑啉季铵盐与烷基磷酸酯在饱和CO_2模拟盐水体系中的协同效应 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(6): 571)

[43] Li X M, Tang L B, Liu H C, et al. Influence of halide ions on inhibitive performance of cetyltrimethyl ammonium bromide in various concentrations of phosphoric acid for cold rolled steel [J]. Mater. Lett., 2008, 62(15): 2321

[44] Wan J G. Evaluation on synergistic effect of acidizing corrosion inhibitor and surfactant [J]. Sci. Technol. Eng., 2009, 19(13): 3752
(万家瑰. 酸化缓蚀剂与表面活性剂的协同效应评价 [J]. 科学技术与工程, 2009, 19(13): 3752)

[45] Deng Z Y, Li F R, Wang H Y, et al. Synergistic inhibition action of thiourea and cetylpyridinium bromide for X70 steel in solution of 30% lactic acid [J]. Mater. Prot., 2010, 43(5): 27
(邓祖宇, 李芙蓉, 王红云等. 硫脲和溴代十六烷基吡啶对 X70 钢在30%乳酸溶液中的协同缓蚀 [J]. 材料保护, 2010, 43(5): 27)

[46] Khamis A, Saleh M M, Awad M I, et al. Enhancing the inhibition action of cationic surfactant with sodium halides for mild steel in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Corros. Sci., 2013, 74: 83

[47] Chen Z, Guo F, Xu J Q, et al. Ionic synergistic effect of the anionic/cationic surfactant for corrosion inhibition of A3 carbon steel [J]. Chem. Res. Appl., 2014, 26(7): 1038
(陈志, 郭芳, 许俊强等. 阴/阳离子型表面活性剂对A3碳钢缓蚀的协同效应 [J]. 化学研究与应用, 2014, 26(7): 1038)

[48] Qiu L G, Wu Y, Wang Y M, et al. Synergistic effect between cationic gemini surfactant and chloride ion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid [J]. Corros. Sci., 2008, 50(2): 576

[49] Asefi D, Arami M, Mahmoodi N M. Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium [J]. Corros. Sci., 2010, 52(3): 794

[50] Zhao J M, Shang H S, Wang S D. Synthesis of an imidazoline quaternary ammonium salt and its corrosion inhibition in CO_2 corrosive systems [J]. J. Beijing Univ. Chem. Technol. (Nat. Sci.), 2012, 39(5): 37
(赵景茂, 尚洪帅, 王帅东. 咪唑啉季铵盐的合成及其在CO_2腐蚀环境中的缓蚀性能 [J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2012, 39(5): 37)

[51] Zhang C, Zhao J M. Synergistic inhibition effect of imidazoline ammonium salt and sodium dodecyl sulfate in CO_2 system [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2014, 30(4): 677
(张晨, 赵景茂. CO_2体系中咪唑啉季铵盐与十二烷基磺酸钠之间的缓蚀协同效应 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(4): 677)

[52] Zhao J M, Wang S D, Li J. Synergistic inhibition effect of Gemini surfactant andthiourea on corrosion of carbon steel in CO_2-saturated brine solution [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2013, 25(3): 189
(赵景茂, 王帅东, 李俊. 双子表面活性剂与硫脲在CO_2饱和盐水中对碳钢的缓蚀协同效应 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25 (3): 189)

[53] Zhao J M, Duan H B, Jiang R J. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H_2S and CO_2 saturated brine solution [J]. Corros. Sci., 2015, 91: 108

[54] Ramya K, Mohan R, Joseph A. Adsorption and electrochemical studies on the synergistic interaction of alkyl benzimadazoles and ethylene thiourea pair on mild steel in hydrochloric acid [J]. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2014, 45(6): 3021

[55] Li X H, Deng S D, Fu H. Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H_2SO_4 solution [J]. Corros. Sci., 2009, 51(6): 1344

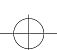
[56] Guo H, Wang Y, He X Y. Inhibition of BTA and HMMP to X70 steel in H_2S weak acidic solution [J]. Corros. Prot., 2007, 27(12): 604
(郭红, 王英, 何晓英. BT和HMMP对X70钢在含H_2S弱酸性溶液中的缓蚀作用 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 27(12): 604)

[57] Lv Z P, Zheng J S, Liu J H, et al. Inhibitive effect of thiourea derivatives on corrosion of carbon steel in CO_2-saturated brine [J]. Corros. Prot., 1999, 20(1): 18
(吕战鹏, 郑家燊, 刘江鸿等. 硫脲衍生物对CO_2饱和水溶液中碳钢缓蚀性能的研究 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(1): 18)

[58] Lv Z P, Zheng J S, Peng F M. Reducing the used concentration of CO_2 corrosion inhibitor by synergistic effect [J]. Corros. Prot., 1999, 20(9): 395
(吕战鹏, 郑家燊, 彭芳明. 利用缓蚀协同效应降低二氧化碳缓蚀剂使用浓度 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(9): 395)

[59] Okafor P C, Liu C B, Liu X, et al. Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO_2-saturated solutions and its synergism with thiourea [J]. J. Solid State Electrochem., 2010, 14(8): 1367

[60] Zhao J M, Liu H X, Di W, et al. The inhibition synergistic effect between imidazoline derivative and thiourea [J]. Electrochemistry, 2004, 10(4): 440



(赵景茂, 刘鹤霞, 狄伟等. 咪唑啉衍生物与硫脲之间的缓蚀协同效应研究 [J]. 电化学, 2004, 10(4): 440)

[61] Zhao J M, Chen G H. Synergistic inhibition mechanism of imidazoline and thiourea in CO_2 corrosive system [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2013, 33(3): 226
(赵景茂, 陈国浩. 咪唑啉与硫脲在CO_2腐蚀体系中的缓蚀协同作用机理 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 226)

[62] Zhao J M, Chen G H. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoateon mild steel corrosion in a CO_2-saturated brine solution [J]. Electrochim. Acta, 2012, 69: 247

[63] Li H H, Wu J Q, Yi S Z. Research status and prospects of sodium silicate inhibitor [J]. Hangzhou Chem. Ind., 2007, 37(2): 17
(李海华, 吴家全, 衣守志. 硅酸钠缓蚀剂的研究现状与展望 [J]. 杭州化工, 2007, 37(2): 17)

[64] Taylor S R, Chambers B D. Identification and characterization of nonchromate corrosion inhibitor synergies using high-throughput methods [J]. Corrosion, 2008, 64(3): 255

[65] Yu L H, Wang Z, Tang C B, et al. A new environmentally friendly corrosion inhibitor system based on molybdate [J]. Technol. Water Treat., 2010, 36(10): 53
(于丽花, 王展, 唐长斌等. 环境友好型钼酸盐三元缓蚀剂的复配研究 [J]. 水处理技术, 2010, 36(10): 53)

[66] Shen S F. Inhibition of molybdate inhibitor for Q235 steel in 5 g/L Cl^- solution [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2009, 21(2): 179
(沈素峰. 钼酸盐系列缓蚀剂在含5 g/L Cl^-溶液中对Q235钢的缓蚀作用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 179)

[67] Li Y, Lu Z. The research of synergistic inhibition effect between tungstate and BTA on the corrosion of carbon steel in Cl^- solution [A]. The 2002 China International Corrosion Control Conference [C]. Beijing, 2002: 503
(李燕, 陆柱. 钨酸盐和苯骈三氮唑在含Cl^-溶液中对碳钢缓蚀的协同效应研究 [A]. 2002中国国际腐蚀控制大会论文集 [C]. 北京, 2002: 503)

[68] Huang D B, Hu J Y, Song G L, et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5 Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(27): 10166

[69] Hu J Y, Huang D B, Song G L, et al. The synergistic inhibition effect of organic silicate and inorganic Zn salt on corrosion of Mg-10Gd-3Y magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2011, 53(12): 4093

[70] Salasi M, Shahrabi T, Roayaei E, et al. The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media [J]. Mater. Chem. Phys., 2007, 104(1): 183

[71] Rammelt U, Koehler S, Reinhard G. Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel [J]. Corros. Sci., 2008, 50(6): 1659

[72] Rammelt U, Koehler S, Reinhard G. Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions [J]. Corros. Sci., 2011, 53 (11): 3515

[73] Zou J S, Du M. Experimental study of compound inhibitor in simulated ocean drilling fluid at high temperature [J]. Acta Petrol. Sin. (Petrol. Process. Sect.), 2011, 27(2): 230
(邹家素, 杜敏. 高温模拟海洋钻井液中复合缓蚀剂的实验研究 [J]. 石油学报 (石油加工), 2011, 27(2): 230)

[74] Yang W Z, Tian F. Research progress of rare earth metal corrosion inhibitor [J]. Ind. Water Waste Water, 2010, 41(5): 1
(杨文忠, 田丰. 稀土金属缓蚀剂的研究进展 [J]. 工业用水与废水, 2010, 41(5): 1)

[75] Cang H, Shi W Y, Shao J L, et al. Synergistic inhibition effect between rare earth ions and surfactant on the corrosion of metals [J]. Jiangsu Agric. Sci., 2012, 40(8): 339
(仓辉, 石文艳, 邵景玲等. 稀土离子与表面活性剂对金属的缓蚀协同作用 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40(8): 339)

[76] Jeyaprabha C, Sathiyanarayanan S, Venkatachari G. Effect of cerium ions on corrosion inhibition of PANI for iron in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 253(2): 432

[77] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and anionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in H_2SO_4 solution [J]. Corros. Sci., 2008, 50(9): 2635

[78] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution [J]. Corros. Sci., 2010, 52 (4): 1167

[79] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Synergism between rare earth cerium (IV) ion and vanillin on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M HCl solution [J]. Corros. Sci., 2008, 50(12): 3599

[80] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Synergism between rare earth cerium (IV) ion and vanillin on the corrosion of steel in H_2SO_4 solution: Weight loss, electrochemical, UV-vis, FTIR, XPS, and AFM approaches [J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 254(17): 5574

[81] Li X H, Deng S D, Mu G N, et al. The synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and iso-vanillin on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M H_2SO_4 solution [J]. Mater. Lett., 2007, 61 (11): 2514

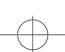
[82] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and 3, 4-dihydroxybenzaldehye on the corrosion of cold rolled steel in H_2SO_4 solution [J]. Corros. Sci., 2009, 51(11): 2639

[83] Li Y T, Hou B R. Progress on natural environmental friendly corrosion inhibitors for metals [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2006, 18 (1): 37
(李言涛, 侯保荣. 天然环保型缓蚀剂近期研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(1): 37)

[84] Wang G R, Liu Z, Liu E X, et al. Research and development status of the environmental corrosion inhibitors [J]. Corros. Prot., 2009, 30(10): 732
(王国瑞, 刘峥, 刘二喜等. 绿色缓蚀剂研究现状与展望 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 732)

[85] Umoren S A, Ogbobe O, Igwe I O, et al. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives [J]. Corros. Sci., 2008, 50(7): 1998

[86] Chen H X, Jiang L H, Ren L J, et al. Development and application



of green corrosion inhibitors extracted from natural plant [J]. Guangzhou Chem. Ind., 2012, 40(19): 3
(陈洪祥, 蒋林华, 任利剑等. 天然植物绿色缓蚀剂的发展与应用 [J]. 广州化工, 2012, 40(19): 3)

[87] Oguzie E E. Studies on the inhibitive effect of Occimumviridis extract on the acid corrosion of mild steel [J]. Mater. Chem. Phys., 2006, 99(2): 441

[88] Oguzie E E. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel [J]. Corros. Sci., 2008, 50 (11): 2993

[89] Li X H, Deng S D, Fu H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H_2SO_4 solutions by bamboo leaf extract [J]. Corros. Sci., 2012, 62: 163

[90] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H_3PO_4 solution [J]. Corros. Sci., 2014, 78: 29

[91] Li X H, Deng S D. Inhibition effect of *Dendrocalamus brandisii* leaves extract on aluminum in HCl, H_3PO_4 solutions [J]. Corros. Sci., 2012, 65: 299

[92] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Corrosion inhibition of acer buergerianum leave extractive for steel in HCl solution [J]. Corros. Prot., 2010, 31(4): 287
(李向红, 邓书端, 付惠等. 三角枫叶提取物在HCl中对钢的缓蚀作用 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(4): 287)

[93] Eduok U M, Umoren S A, Udoh A P. Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of Sidaacuta and iodide ion for mild steel corrosion in 1 M H_2SO_4 solutions [J]. Arabian J. Chem., 2012, 5: 325

[94] Obi-Egbedi N O, Obot I B, Umoren S A. Spondiasmombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory [J]. Arabian J. Chem., 2012, 5(3): 361

[95] Oguzie E E. Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of Hibiscus sabdariffa extract on mild steel in acidic media [J]. Portugaliae Electrochim. Acta, 2008, 26(3): 303

[96] Umoren S A, Obot I B. Inhibition of mild steel corrosion in H_2SO_4 solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts [J]. J. Environ. Chem. Eng., 2014, 2(2): 1048

